

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 c, 59/38
C 07 c, 59/22
C 08 b, 15/04
C 08 b, 19/04

52

Deutsche Kl.:

12 o, 11
39 b1, 15/04
39 b1, 19/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2233 977

Aktenzeichen: P 22 33 977.1

Anmeldetag: 11. Juli 1972

Offenlegungstag: 1. Februar 1973

Ausstellungspriorität: —

20

Unionspriorität

32

Datum:

14. Juli 1971

33

Land:

V. St. v. Amerika

39

Aktenzeichen:

162706

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung oxydierter Kohlenhydrate

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Unilever N. V., Rotterdam (Niederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Werth, A. van der, Dr.-Ing.; Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr.;
Patentanwälte, 2000 Hamburg und 8000 München

72

Als Erfinder benannt

Kogan, Susan Linda, Fort Lee; Lamberti, Vincent, Upper Saddle
River; N. J. (V. St. A.)

DT 2233977

Patentanwälte
Dr. Ing. A. van der Werth
Dr. F. Lederer
21 Hamburg 90
Wilsdorfer Straße 33

2233977

10. JULI 1972

Unilever N.V.
Museumpark 1
Rotterdam, Holland

C625 Idn

Verfahren zur Herstellung oxydierter Kohlenhydrate

Priorität: 14. Juli 1971, USA, Nr. 162706

Die Erfindung befasst sich mit der Oxydation von Kohlenhydraten einschliesslich Polysacchariden und mit den so erhaltenen Produkten. Die Erfindung befasst sich insbesondere mit der Gewinnung von Dicarboxylkohlenhydraten, welche als Gerüststoffe und schmutzsuspendierende Agentien brauchbar sind.

Die Oxydation von Polysacchariden, z.B. Stärke und Cellulose, ist eingehend in der Literatur beschrieben. Bei der bekannten Zweistufen-Herstellung von Dicarboxylstärke wird die Stärke oxydiert zuerst mit Natriumperiodat oder Periodsäure, um Dialdehydstärke zu erzeugen, und dann werden in einer zweiten Stufe die Aldehydgruppen mit einem anderen oxydierenden Agens zu Carboxylgruppen oxydiert. Dieses Verfahren ist kostspielig und für die technische Gewinnung ungeeignet.

Es wurde nun gefunden, dass ein wässriges alkalisches Silveroxydsystem die benachbarte Glycolstruktur in Kohlenhydraten unter Einschluss von Polysacchariden, z.B. Stärke unter Bildung der entsprechenden Dicarboxylderivate mit hohen Ausbeuten ohne stärkeren Abbau der Polymerkette aufspaltet. Ferner kann die kostspielige Behandlung, wie sie

209885/1391

bei den früheren Methoden zur Herstellung von Dicarboxylpolysacchariden erforderlich war, erspart werden.

Die Oxydation benachbarter Glycolgruppen in Monomeren unter Entstehung von zwei Mol Carboxylsäure durch Verwendung alkalisch-alkoholischer Lösungen von Silberoxyd/Silber oder Silber/Sauerstoff ist von Kubias, J., Collection Czech, Chem. Spalte 31, 1966 (1966) beschrieben. Dies zeigt an, dass solch benachbarte Glycole leicht im wasserfreien Systemen reagieren, aber dass in wässrig alkoholischen Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer und die Ausbeuten niedriger sind als in wasserfreien Systemen. Beispielsweise wurde die Oxydation von 1,2-Cyclo-hexandiol zu Adipinsäure mit 100%iger Ausbeute in 30 Minuten unter Benutzung einer wasserfreien Äthanol-Kaliumhydroxymischung bewerkstelligt, während ein 50% Wasser/50 % Isopropanol und Natriumhydroxyd enthaltendes Medium eine Ausbeute von nur 20 % nach Stunden ergab.

Weiterhin wurde in der Literatur berichtet, dass wässrig-alkalische Lösungen von Silberoxydglucose, ein Monosaccharid, vollständig zu Kohlendioxyd und Oxal-, Ameisen- und Glyoxylsäure oxydieren. Demgemäss war es überraschend festzustellen, dass in einem völlig wässrig-alkalischen Silberoxydsystem ausgezeichnete Ausbeuten an Dicarboxylprodukten aus Polysacchariden erhältlich sind. Zusätzlich, und im Gegensatz zu den erwähnten Literaturangaben, wurde gefunden, dass die löslicheren Materialien vorzugsweise oxydieren, wobei die Oxydation von Disacchariden freiwillig auftritt, und dass stärkeartige Produkte im wesentlichen hoch polymerisiert bleiben.

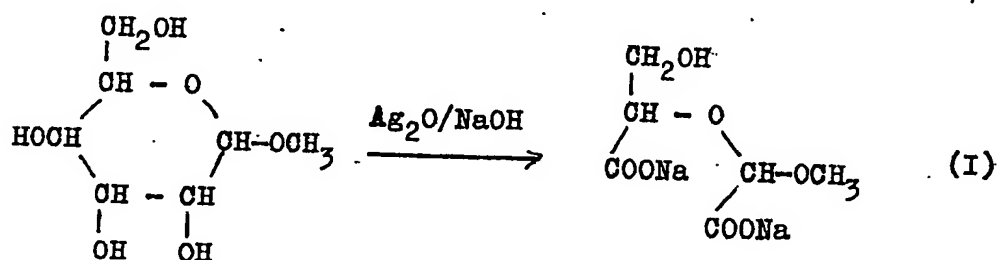
Die Ziele der Erfindung werden erreicht durch Oxydierung von Kohlenhydraten mit benachbarten Hydroxylgruppen unter Verwendung von Silberoxyd oder einem Silberoxyd erzeugenden System in wässrig-alkalischem Medium, Gewinnung des gewünschten oxydierten Produkts und Rückführung des erzeugten Silbers.

In ihrem breitesten Bereich schafft die Erfindung ein Verfahren zur Gewinnung oxydierter Derivate von Kohlenhydraten, einschliesslich Polysacchariden, unter Verwendung von Silberoxyd in einem wässrig-alkalischen Medium. Die Kohlenhydrate, welche als brauchbare Ausgangsmaterialien in dem erfindungsgemässen Verfahren genannt werden können, sind Polysaccharide und Alkylglycoside mit benachbarten Hydroxylgruppen. Geeignete Polysaccharide schliessen ein, Stärken z.B. Mais-, Kartoffel-, Rises-, Pfeilwurzels-, Tapioca-, Weizen- und Sagostärke; Dextrine; Cellulose; Glycogene; Detrane; Disaccharide z.B. Sucrose, Lactose, Maltose und Cellobiose; Oligosaccharide; Polyuronsäuren z.B. Peotin und Alginsäure, sowie natürliche Schleime z.B. Arabin und Acacia. Es ist auch möglich, als Ausgangsmaterialien Polysaccharide zu verwenden, welche chemisch modifiziert wurden z.B. durch partielle Hydrolyse, Veresterung, Verätherung, Carboxylierung oder Vernetzung vor oder während der Oxydation, vorausgesetzt, dass sie immer noch zu dem Dicarboxyl- oder Tricarboxylpolysacchariden oxydiert werden können. Aus wirtschaftlichen Gründen (Zugänglichkeit und Preis) werden vorzugsweise Stärke, Cellulose (natürliche oder regenerierte) oder Sucrose verwendet. Selbstverständlich soll der hier benutzte Ausdruck "Polysaccharid" sowohl Di- und Oligosaccharide wie auch Megasaccharide einschliessen.

Wie bereits erwähnt, kann das Kohlenhydrat ein Alkylglycosid sein, insbesondere wenn die Alkylgruppe eine Methyl- oder Äthylgruppe ist, und der hier verwendete Ausdruck soll Verbindungen mit Hydroxyalkylgruppen, beispielsweise Hydroxymethyl- und Hydroxyäthylgruppen umfassen. Beispiele spezifischer Alkylglycoside sind Methyl- α -glucopyranosid, Methyl- β -fructopyranosid, Äthyl- β -fructofuranosid, Methyl- β -glucuronosid und α -Methyl-galactomethylpyranosid. Die Oxydationsprodukte sind im allgemeinen Dicarboxylsäuren von niedrigerem Molekulargewicht als die Oxydationsprodukte von Polysacchariden, welche dazu neigen, die Bioabbaufähigkeit zu verbessern, was ein wichtiger Faktor für

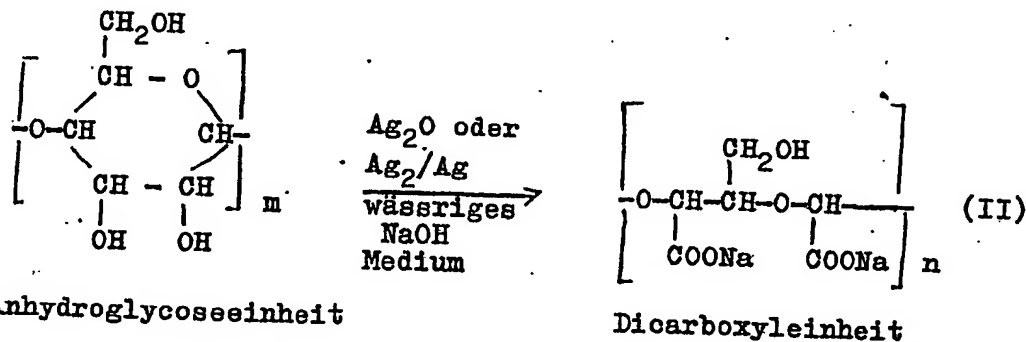
einige Verwendungen der Oxydationsprodukte, insbesondere als Gerüststoffe, ist.

Im Fall von Methyl- α -glucopyranosid kann die Reaktion wie folgt erläutert werden:



Das Reaktionsprodukt ist in der Hauptsache Dinatrium α -Methoxy- α' -hydroxymthoxydiacetat.

Wenn das Kohlenhydrat Stärke oder Cellulose ist, kann das Verfahren, nur zur Erläuterung, formelmässig wie folgt dargestellt werden:



m ist die Zahl an Monomereinheiten in dem Polysaccharid und n ist die Zahl von in das Molekül eingeführten Dicarboxyleinheiten; $m-n$ ist daher die Zahl an in dem Molekül verbleibenden Anhydroglucoseeinheiten. Der obige Wert von n kann von etwa 1 bis etwa 100 pro 100 sich in dem Molekül wiederholenden Einheiten schwanken in Abhängigkeit von dem gewünschten Oxidationsgrad.

Wenn das Kohlenhydrat ein Polymer ist, wie in obiger Formel (II) gezeigt, sind viele möglichen Reihenfolgen der zwei

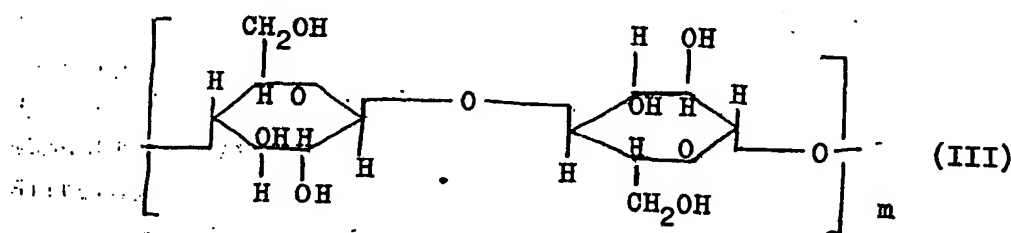
209885/1391

Grundeinheiten für jede mögliche Komposition vorhanden. Dies bedeutet, dass die Einheiten in dem Polymer in willkürlicher Ordnung sein können. Beispielsweise können viele Dicarboxyleinheiten aneinander vor dem Auftreten einer Anhydroglucoseeinheit oder -einheiten gebunden sein. Jedoch kann die Gesamtzusammensetzung der Mischung aus verschiedenen Molekülen durch die formelmässige Darstellung (II) gezeigt werden.

Ferner wird auch das Molekulargewicht des Produkts schwanken und von dem Molekulargewicht des Ausgangsmaterials abhängen. Wenn das Ausgangsmaterial eine Stärke ist, wird das Molekulargewicht von der gewählten Stärkeart abhängen, beispielsweise wird \bar{m} von etwa 400 bis etwa 500 bei der Verwendung von Maisstärke betragen.

Auch ist zu beachten, dass die formelmässige Darstellung (II) eine sehr stark vereinfachte Version der in Betracht kommenden tatsächlichen Strukturen darstellt. So ist beispielsweise bekannt, dass viele Stärken als grösseren Bestandteil Amylopectin enthalten können, welches eine verzweigte Struktur im Gegensatz zu den linearkettigen Molekülen von Amylose besitzt. Weil Amylopectinpolymeren durch Hemiacetalbindungen an den uronischen Hydroxylgruppen an der 6-Stellung in den Anhydroglucosering vernetzt sind, können Derivate z.B. die Dicarboxylstärken auch beträchtliche Substitution an den uronischen Hydroxylstellen neben den oben beschriebenen einfachen linearen Ketten enthalten.

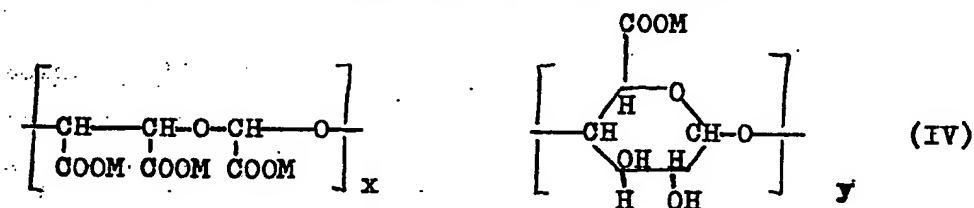
Wenn Cellulose als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Gerüstverbindung verwendet wird, ist die Struktur des Produkts ebenfalls komplex. Cellulose besitzt die folgende Struktur:



worin die Anhydroglucoseeinheiten wie in Cellobiose vernetzt sind und worin m im allgemeinen einen Bereich von 250 bis 2 500 besitzt.

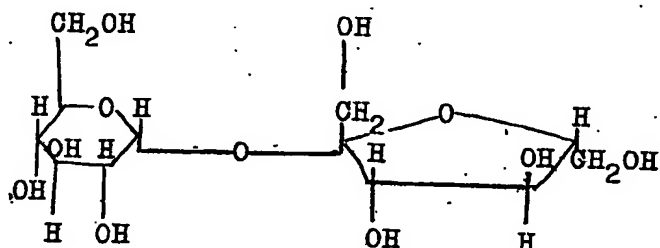
Wie aus der formelmässigen Darstellung (III) ersichtlich, ein oder beide Ringe der Cellobioseeinheit können aufgespalten werden, was zu einer willkürlichen Verteilung der Dicarboxyleinheiten und Anhydroglucoseeinheiten in dem Endprodukt führt. Jedoch kann das Oxydationsverfahren immer noch unter Bezugnahme auf die formelmässige Darstellung (II) beschrieben werden.

Einige Polysaccharide z.B. Algin/säure enthalten bereits Carboxylgruppen, in welchem Fall das Oxydationsprodukt drei Carboxylgruppen enthalten wird. Es ist auch möglich, ähnliche Tricarboxylderivate herzustellen, z.B. durch Oxydation der uronischen Hydroxylgruppen in Stärke, vorzugsweise bevor die oxydative Ringspaltung stattfindet. Solche Verbindungen, abgeleitet aus Stärken und Cellulose, können im allgemeinen wie folgt dargestellt werden:



worin bedeuten: M ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall, Ammonium, oder substituiertes Ammoniumcation; x von etwa 1 bis etwa 100 und y von 0 bis etwa 99 pro 100 sich wiederholende Einheiten des Moleküls.

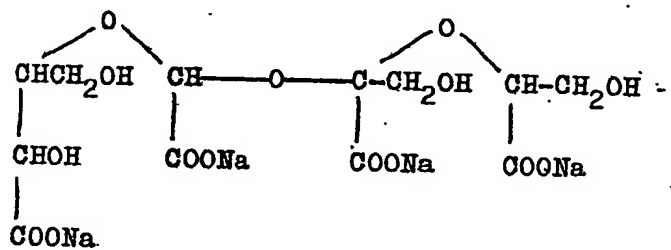
Wenn das Ausgangsmaterial ein Disaccharid ist, z.B. Sucrose, Lactose, Maltose oder Cellobiose, ist das Oxydationsprodukt eine offenkettige Tetracarboxylverbindung. Im Fall von Sucrose wird beispielsweise Tetracarboxylsucrose als Mischung von drei Tetracarboxylatverbindungen erhalten, welche formelmässig wie folgt dargestellt werden können:



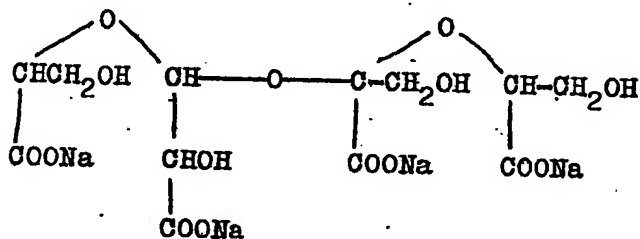
Sucrose

$\downarrow \text{Ag}_2\text{O}/\text{NaOH}$

(V)

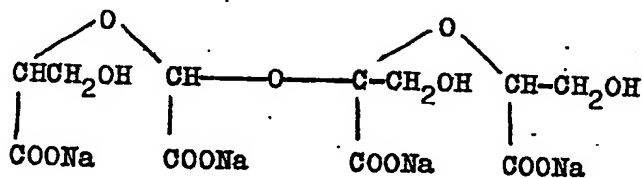


+



Tetracarboxyl-sucrose

+



Dicarboxylderivate sind auch erhältlich aus Disacchariden, wenn nur ein Ring unter Bildung einer Dicarboxyleinheit aufgespalten wird. ~~TM~~ Diese Verbindungen werden erhalten durch Verwendung der stoichiometrischen oder einer weniger als der stoichiometrischen Menge ^{von Silberoxyd}, welche erforderlich ist, um nur einen der Ringe des Disaccharidmoleküls zu oxydieren.

Die gemäss der Erfindung erhaltenen oxydierten Polysaccharide befinden sich in der Form der Salze entsprechend der in dem alkalischen Medium benutzten Basen. Andere Salze können jedoch leicht erhalten werden. Beispielsweise kann die Salzform mit Ionenaustauschern behandelt werden, um die freie Carboxylsäureform zu bilden, welche dann mit anderen Alkalihydroxyden, Ammoniumhydroxyd oder organischen Basen, wie Monomäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Morpholin und Tetramethylammoniumhydroxyd neutralisiert werden kann. Jedoch, wenn das oxydierte Kohlenhydratprodukt als Gerüststoff verwendet werden soll, in welchem die Abwesenheit von Stickstoff erwünscht sein mag, sollten nur Alkalisalze benutzt werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird ein Kohlenhydrat mit Silberoxyd oder einer Mischung von Silberoxyd und Silber in einem wässrig-alkalischen Medium zusammengebracht, wodurch oxydative Ringspaltung stattfindet, ohne jegliche merkliche Spaltung der Glycosidketten zwischen Monosaccharideinheiten bei der Oxydation der Polysaccharide. Das pH des Reaktionsmedium, welches das oxydierte Kohlenhydrat und ^{eine} colloidale Suspension von Silber^{enthält}, wird dann durch Zusatz einer geeigneten Säure gesenkt, um Trennung der Silberphase und des oxydierten Kohlenhydrats zu bewirken, worauf das oxydierte Kohlenhydrat gewonnen und gemäss üblichen Arbeitsweisen gereinigt wird.

Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten wässrig-alkalischen Medien sind geeigneter Weise abgeleitet aus den normalen Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, vorzugsweise

Natrium- oder Kaliumhydroxyd, obwohl auch andere starke Basen benutzt werden können. Die in dem Reaktionsmedium angewendete Basenmenge sollte mindestens ausreichend sein, um alle durch die Oxydation des Kohlenhydrats gebildeten Carboxylgruppen zu neutralisieren, obwohl ein Überschuss über die theoretische Menge erwünscht ist, um praktisch brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu bewirken. Vorzugsweise ist wünschenswert, von 2:1 bis 4:1 Molverhältnisse der Base zu dem Kohlenhydrat anzuwenden.

Obwohl ein völlig wässriges alkalisches Medium bevorzugt wird, können auch alkoholisch-wässrige alkalische Medien mit Gehalten von nicht mehr als 20 % Alkohol als Reaktionsmedium benutzt werden.

Im allgemeinen kann die Oxydation des Kohlenhydrats über einen Temperaturbereich von etwa 35 bis 90°C, vorzugsweise von etwa 35 bis 80°C und insbesondere bei etwa 40°C bis 60°C durchgeführt werden in Abhängigkeit von dem als Ausgangsmaterial verwendeten Kohlenhydrat. Kohlenhydrate z.B. Polysaccharide mit niedrigem Molekulargewicht, welche in wässrigen Lösungen löslich sind, werden spontan bei Raumtemperatur (20°C) oxydiert. Andererseits, wenn das Kohlenhydrat verhältnismässig unlöslich in wässriger Lösung ist, wie z.B. Polysaccharide höheren Molekulargewichts, sind höhere Temperaturen erforderlich um die Reaktion einzuleiten. Im Fall von Sucrose und hydrolysierten Stärke wird die Reaktion ohne Unterstützung durch externe Wärme eingeleitet, und im Fall von unmodifizierter Stärke ermöglicht eine Temperatur von etwa 35 bis 50°C eine annehmbare Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsausmass. Durch Ausführung der Reaktion unterhalb einer Höchsttemperatur von etwa 90°C, jedoch vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb etwa 80°C tritt wenig oder keine Oxydation an einer primären Alkoholfunktion auf. Weiterhin wird durch Arbeiten unterhalb etwa 60°C ein Abbau der langen Polymerkette in Polysacchariden auf einem Minimum gehalten. Diese Massnahmen sind wichtig im Fall oxydierter Polysaccharide, welche als Gerüststoffe eingesetzt werden sollen.

Das erfindungsgemäss benutzte Silberoxyd befindet sich vorzugsweise in einem feinteiligem Zustand und die Oxydation kann in Gegenwart von zugesetztem Silber bewirkt werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die alleinige Verwendung von Silberoxyd erwünscht. Naturgemäss gebietet die Wirtschaftlichkeit, dass die kleinste Menge an Silber oder Silberoxyd angewendet werden sollte, obwohl fast die gesamte Wiedergewinnung des verbrauchten Silbers möglich ist und somit für die Rückführung in das erfindungsgemässe Verfahren zur Verfügung steht. Die Oxydation kann in der zufriedenstellensten Weise ausgeführt werden, wenn das Molarverhältnis von Silberoxyd zu Kohlenhydrat von etwa 0,001:1 bis zu etwa 5:1 beträgt, in Abhängigkeit von dem eingesetzten Kohlenhydrat und dem gewünschten Oxydationsgrad.

Das verwendete Silberoxyd ist normalerweise Silberoxyd, Ag_2O , welches eine selektivere Oxydation von Anhydroglucoseeinheiten zu ergeben pflegt, aber das höhere Silberoxyd, Ag_2O , kann gewünschtenfalls auch verwendet werden.

Durch Regeln der Oxydationsbedingungen ist es möglich in selektiver Weise ein beliebiges Kohlenhydrat mit benachbarten Hydroxylgruppen bis zu einem beliebigen Grad zu oxydieren. Beispielsweise können gemäss der Erfindung Kohlenhydrate mit nur einem Prozent Carboxylgehalt bis zum vollständig oxydierten Zustand (d.i. 100% Carboxylgehalt) hergestellt werden. Bei einer beabsichtigten Verwendung als Gerüststoff wird vorzugsweise bis zu dem Grad oxydiert, dass das Endprodukt von etwa 60 bis 70 % Dicarboxyleinheiten enthält.

Gemäss einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird die Oxydation unter Verwendung katalytischer Mengen von Silber und/oder Silberoxyd in Anwesenheit von Luft oder Sauerstoff und in Anwesenheit von etwa 1 bis 10 Gew.% eines Co-Katalysators, z.B. Palladium, Chrom, Kupfer, Zink, Eisen, Kobalt, Rubidium, Niobium, Vanadium, Wolfram und Mangan und deren Oxyden, durchgeführt, welche in zweckmässiger Weise auf

209805/1391

üblichen Katalysatorträgern aufgebracht sind. Wenn oxydierte Kohlenhydrate unter Verwendung dieser Ausführungsform der Erfindung hergestellt werden, sind die Reaktionsmedien und Reaktionstemperaturen im wesentlichen wie oben erwähnt, jedoch wird die Menge an Silber oder Silberoxyd in beträchtlicher Weise auf katalytische Mengen (d.i. etwa 1/1000 bis 1/10 der oben erwähnten Mengen) verringert.

Gemäss einer noch anderen Ausführungsform der Erfindung werden die Kohlenhydrate unter Bedingungen oxydiert, wobei Silberoxyd in situ in dem wässrig-alkalischen Reaktionsmedium erzeugt wird, wobei entweder elektrolytische Mittel oder der Zusatz oxydierender Agentien, wie z.B. Wasserstoffperoxyd, Persulfat, Ozon oder Hypochalite eingesetzt werden. Insbesondere können Kohlenhydrate zu jedem beliebigen Grad oxydiert werden, indem die Kohlenhydrate mit Silberoxyd in einem wässrig-alkalischen Medium zusammengebracht werden, während gleichzeitig ozonhaltige Luft oder Sauerstoff durch das Reaktionsmedium geleitet wird bis der gewünschte Oxydationsgrad erzielt ist. Darauf wird das Oxydationsprodukt mit einer starken Mineralsäure z.B. Salzsäure zur Ausfällung der colloidalen Silberphase neutralisiert und das Produkt durch Filtration, Decantation, Zentrifugieren oder nach einer anderen üblichen Arbeitsweise abgetrennt.

Die benutzten Reaktionsmedien und -temperaturen sind die oben erwähnten und der Ozongehalt der Luft oder des Sauerstoffs, welche durch die Reaktionsmedien geleitet werden, können von etwa 0,5 bis etwa 4 %, vorzugsweise von etwa 1 bis 3 % schwanken. Die bei dieser Ausführungsform der Erfindung benutzte Menge an Silber oder Silberoxyd ist ebenfalls eine katalytische Menge, wenn verglichen mit der Menge an Silberoxyd, die benutzt wird wenn die Oxydation mit Silber oder Silberoxyd allein durchgeführt würde. Somit wird das Molverhältnis von Silberoxyd (oder Silber) zu dem Kohlenhydrat in diesem Fall von etwa 0,0005:1 bis zu etwa 0,5:1 schwanken, wenn ein zusätzliches oxydierendes Agens,

z.B. Ozon, angewendet wird.

Die Erfindung wird noch an den folgenden Beispielen erläutert, worin Teile und Prozentsätze gewichtsmässige sind, wenn nicht anders angegeben ist.

Beispiel 1

In einem 500 ml 3-Halskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, Thermometer, Ascaritetrockenrohr, wird eine Suspension gegeben, welche aus 9,1 g (0,05 Mol) unmodifizierter Maisstärke (mit 10 % Wasser) und 200 ml destilliertem Wasser und 12 ml einer 50 %igen Natriumhydroxydlösung gebildet wurde. Zu dieser Suspension wird allmählich ein trockenes Gemisch aus 31,0 g (0,134 Mol) Ag_2O und 7,0 g (0,065 Mol) Ag-Pulver hinzugefügt. Die Reaktion wird durch Erwärmen auf 40-45°C eingeleitet und diese Temperatur wird während 2 Stunden eingehalten. Das Reaktionsgemisch wird dann noch während einer weiteren Stunde gerührt, wonach das pH gemessen und auf etwa 8 mit konzentriertem HCl eingestellt wird, um die gesamten Silberverbindungen aus dem Reaktionsgemisch auszufällen. Nach dem Abtrennen der Silberphase durch Filtration wird das die oxydierte Stärke enthaltende Filtrat auf etwa 100 ml konzentriert und das Produkt wird durch Ausfällen mit einem gleichen Volumen an Äthanol gewonnen, um nach dem Decantieren und Trocknen im Vakuum über P_2O_5 eine oxydierte Stärke zu ergeben, welche 71,8 % Dicarboxyleinheiten und 28,2 % Anhydroglucoseeinheiten enthält, bestimmt durch Kationenaustausch und Titration (korrigiert in Bezug auf Wasser, NaCl und NaHCO_3 , das anwesend sein kann, und auch hinsichtlich des äquivalenten Betrags an HCl, welches aus dem NaCl während des Kationenaustausches entsteht).

Beispiel 2

Wenn das Verfahren des Beispiels 1 wiederholt wird unter Verwendung nur von Ag_2O als oxydierendes Agens (0,05 Mol unmodifizierte Maisstärke und 0,13 Mol Ag_2O), wird eine oxydierte Stärke mit einem Gehalt an 75,5 % Dicarboxyleinheiten erhalten.

Beispiel 3

Wenn das Verfahren von Beispiel 1 wiederholt wird unter Verwendung von 8 g Natriumhydroxyd, 0,05 Mol unmodifizierter Maisstärke, 0,13 Mol Ag_2O und 0,065 Mol Ag, wird oxydierte Stärke mit einem Gehalt an 70,2 % Dicarboxyleinheiten erhalten.

Beispiel 4

In einem 500 ml 3-Halskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer und Ascaritetrockenrohr, werden 8,3 g (0,05 Mol) hydrolysierte Maisstärke (2,4 % Wassergehalt) und 200 ml destilliertes Wasser und 12 ml einer 50 %igen Natriumhydroxydlösung gegeben. Hierzu wird allmählich ein trockenes Gemisch aus 31,0 g (0,134 Mol) Ag_2O und 7,0 g (0,065 Mol) Ag-Pulver zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird dann während 2 Stunden gerührt, während welcher Zeit die Temperatur allmählich auf etwa 40°C steigt und dann fällt. Das pH der Reaktionsmischung wird dann auf etwa 8 mit konzentriertem HCl eingestellt, um die gesamten Silberverbindungen aus der Reaktionsmischung auszufällen. Nach Abtrennung der Silberphase durch Filtrieren wird das die oxydierte Stärke enthaltende Filtrat durch Eindampfen im Vakuum auf 100 ml konzentriert und das Produkt wird durch Ausfällen mit einem gleichen Volumen Äthanol gewonnen, um nach dem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 eine oxydierte Stärke mit einem Gehalt von 77,8 % Dicarboxyleinheiten und 22,2 % Anhydroglucoseeinheiten zu ergeben (gemessen durch Kationenaustausch und Titration).

Beispiel 5

In einem 500 ml 3-Halskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer und Ascaritetrockenrohr, werden 8,3 mg (0,05 Mol) hydrolysierte Maisstärke (Wassergehalt 2,4 %) und 200 ml destilliertes Wasser und 12 ml einer 50 %igen Natriumhydroxydlösung gegeben. Zu dieser wässrigen Mischung wird allmählich ein trockenes Gemisch aus 21,0 g (0,09 Mol) Ag_2O und 7,0 g

(0,065 Mol) Ag-Pulver zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird dann während einer Stunde erwärmt, wobei die Temperatur auf etwa 40°C steigt. Die Mischung wird dann ohne Rühren während 16 Stunden stehen gelassen, wonach das pH auf etwa 8 mit konzentriertem HCl eingestellt wird, um die gesamten Silberverbindungen aus der Reaktionsmischung abzuscheiden. Nach dem Abtrennen der Silberphase durch Filtration wird das die oxydierte Stärke enthaltende Filtrat durch Eindampfen im Vakuum auf etwa 100 ml konzentriert und das Produkt wird durch Ausfällen mit einem gleichen Volumen Äthanol gewonnen, um nach dem Trocknen im Vakuum über P₂O₅ oxydierte Stärke mit einem Gehalt an 56,0 % Dicarboxyleinheiten und 44 % Anhydroglucoseeinheiten (bestimmt durch Kationenaustausch und Titration) zu ergeben.

Wenn das vorstehende Verfahren wiederholt und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 40-45°C erwärmt wird, wird eine oxydierte Stärke mit einem Dicarboxylgehalt von 57,7 % innerhalb von 2 Stunden erhalten.

Beispiel 6

In einem 500 ml 3-Halskolben, ausgerüstet ^{mit} Rührer, Thermometer und Ascaritetrocknungsrohr, werden 200 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 0,025 Mol Sucrose und 8,0 g Natriumhydroxylösung gegeben. Hierzu wird rasch eine trockne Mischung aus 0,13 Mol Ag₂O und 7,0 g (0,065 Mol) Ag-Pulver hinzugefügt. Die Temperatur des Reaktionsgemischs steigt auf 40°C und wird auf 40°C unter Kühlen und/oder Erwärmen während 2,5 Stunden gehalten. Nach weiterem Rühren während 30 Minuten wird das pH des Reaktionsgemischs auf etwa 8,5 mit konzentriertem HCl eingestellt, um die gesamten Silberverbindungen aus dem Reaktionsgemisch auszufällen. Nach Abtrennung der Silberphase durch Filtration wird das die oxydierte Stärke enthaltende Filtrat durch Eindampfen im Vakuum auf etwa 100 ml konzentriert und das Produkt wird durch Ausfällung mit einem gleichen Volumen Äthanol gewonnen, um nach dem Trocknen im Vakuum über P₂O₅ oxydierte Sucrose mit einem Gehalt von 79,5 % Tetracarboxyl-

209885/1391

sucrose (bestimmt durch Kationenaustausch und Titration) zu ergeben.

Beispiel 7

Wenn das Verfahren von Beispiel 6 unter Verwendung eines Sucrose/ Ag_2O / Ag Verhältnisses von 0,10:0,33:0,15 ^{wird} ~~zu~~ wiederholt, wird eine oxydierte Sucrose mit einem Gehalt von 80,5 % Dicarboxyleinheiten gewonnen.

Beispiele 8 bis 16

500 Millimol eines Polysaccharids werden gelöst oder suspendiert in 200 ml siedendem destilliertem Wasser bei 50°C. Silveroxyd wird dann zugesetzt und anschliessend wird eine 50 %ige Natriumhydroxydlösung zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 40-45°C unter kräftigem Rühren und Durchleiten eines Stroms von Luft oder Sauerstoff, welcher 1-3 % Ozon enthält, in das Reaktionsgemisch über ein Dispergierrohr in einem Verhältnis, um etwa 72 mg Ozon pro Minute zu liefern, gehalten. Nachdem die vorgeschriebene Menge Ozon zugesetzt wurde, wird das Reaktionsgemisch auf 400 ml mit destilliertem Wasser verdünnt um auf ein pH von 8,6 durch Zusatz konzentrierter Salzsäure eingestellt. Die Katalysatorphase wird dann abfiltriert und das Filtrat auf etwa 100 ml im Vakuum konzentriert und dann Gefriergetrocknet. Stattdessen kann das konzentrierte Filtrat mit einem gleichen Volumen Äthanol behandelt werden um das oxydierte Polysaccharid auszufällen, welches dann durch Dekantieren der oben schwimmenden Lösung und anschliessendem Trocknen in einem Vakuumofen isoliert wird.

Das oxydierte Polysaccharid wird auf Wasser-, NaCl- und Natriumbicarbonatgehalt analysiert. Der Dicarboxylgehalt des oxydierten Polysaccharids wird durch Kationenaustausch eines Musters und Titration des Eluents mit Standardnatriumhydroxyd (korrigiert bezüglich Wasser, NaCl und jeglichen Natriumbicarbonat, welches anwesend sein kann und auf die äquivalente Menge von HCl, welches aus dem NaCl während des

Kationenaustauschs entsteht) bestimmt.

Die bei diesen Beispielen angewendeten Bedingungen sind
in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

209886/1391.

Beispiele ¹	Reaktanten (Millimol)		Produktausbeute (g)	Dicarboxylgehalt der oxydierten Stärke ²
	Ag ₂ O	NaOH		
	Ozon			
8	3,9	100	13,1	81,5
9	1,3	150	16,0	70,0
10	1,3	150	16,2	92,9
11	3,9	150	15,0	102
12	1,3	228	-	82,9
13	10,0	150	15,4	94,7
14	25,0	150	15,2	103
15	50,0	150	14,9	109
16	7,8 ³	150	15,8	74

¹In den Beispielen 8 bis 11 und 13 bis 16 wurde handelsübliche hydrolysierte Maisstärke (Mor-Rex Hydrolysed Cereal Solids) und in Beispiel 12 unmodifizierte Maisstärke verwendet.

²Alle organischen Carboxylgruppen sind berechnet als Dicarboxylstärke, so dass Werte grösser als 100 % die Anwesenheit von etwas Tricarboxylstärke und/oder anderen Abbauprodukten anzeigen.

³7,8 Millimol Ag-Metall verwendet anstelle von Ag₂O.

Beispiel 17

8,65 g Cellulose (Celufi; 6,4 % H_2O ; 0,05 Mol) werden in 200 ml ^{Wasser} suspendiert. 12 ml 50 %iger NaOH werden zugefügt und dann 31,0 g Ag_2O und 7,0 g Silberpulver unter Rühren zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 45-50°C während 3 Stunden erwärmt, während welcher Zeit die dunkle Ag_2O -Färbung sich zu einem hellen Grau ändert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird konzentriertes HCl zugesetzt um das pH auf 8,5 zu bringen. Die Feststoffe werden dann unter Saugen abfiltriert und die Mutterlauge auf 100 ml konzentriert. Dann werden 140 ml EtOH (denaturiert mit 5 % MeOH) zu dem Konzentrat gegeben und der erhaltene weisse Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und die überstehende Flüssigkeit Abdecantiert. Nach dem Trocknen des festen Anteils über P_2O_5 in einem Vakuumofen werden 5,5 g eines Produkts mit 79,4 % Dicarboxylcellulosegehalt, 4,7 % Wasser und 15,9 % Natriumchlorid erhalten.

Beispiel 18

Methyl α -D-Glucosid, 10,0 g werden in 200 ml Wasser gelöst. Dann werden 14,4 g 50 %iger Natriumhydroxydlösung zugesetzt und anschliessend eine Mischung aus 54,3 g Silberoxyd und 12,7 g Silberpulver hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird kräftig gerührt und der eintretenden exothermen Reaktion ermöglicht, die Temperatur auf 35-40°C zu steigern. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 40°C während 2 Stunden gehalten, wonach es auf Raumtemperatur abgekühlt und auf ein pH 8,5 mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren der Ag/AgCl-Phase wird das Filtrat im Vakuum auf etwa 75 ml konzentriert und dann mit 800 ml Äthylalkohol (denaturiert mit 5 % Methanol) vermischt. Der entstehende kristalline Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet unter Gewinnung von 13,3 g eines Produkts mit einem Gehalt von 83,0 % Dinatrium- α -methoxy- α -hydroxymethyl-oxydiacetat (bestimmt durch NMR-Analyse (D_2O)) unter Verwendung eines internen Standards von Kalium-

209885/1391

biphtalat. Das Produkt kann noch weiter durch Umkristallisation aus Äthanol/Wasser gereinigt werden.

Beispiel 19

9,1 g Stärke (Amaizo 100 Pearl, 10 % Feuchtigkeit; 0,05 Mol) wurden in 200 ml Wasser suspendiert und dann wurden 12 ml 50 %iger NaOH langsam unter Kühlung zugesetzt. Dann wurden 15,4 g Ag₂O (85 % der Theorie, hergestellt nach der Methode von Clarke et al., Can. J. Chem. 47 1653 (1969)) und 7,0 g Silberpulver zugefügt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde dann unter Rühren auf 40°C, während etwa 2 Stunden erwärmt. Mehrere Farbänderungen von Schwarz zu Grün zu Grau wurden während dieser Periode beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur gekühlt und konzentriertes HCl zugesetzt, um das pH auf 8,7 zu bringen und die Abtrennung der Silberphase zu ermöglichen, welche unter Saugen abfiltriert wurde. Die Mutterlauge wurde auf 75 ml in einem Vakuumverdampfer konzentriert und 200 ml Äthanol (denaturiert mit 5 % Methanol) zur Ausfällung des Produkts gemischt. Nach dem Abdecantieren der organischen Flüssigkeit wurde die weisse klebrige Masse aus oxydierter Stärke im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Das getrocknete Produkt enthielt 4,9 % NaCl, 0,8 % Wasser und 94,3 % oxydierte Stärke mit einem Gehalt von 50,2 % COONa-Gruppen.

Beispiel 20

Das Verfahren mit den Mengen des Beispiels 14 wurde wiederholt mit der Abänderung, dass 0,5 g Kobalt -(II)-acetat zu dem Reaktionsgemisch gegeben und Sauerstoff anstelle von Ozon verwendet wurde. Der Sauerstoff wird in Blasen durch das Reaktionsgemisch während 5 Stunden in einer Menge von 1,44 Liter/Stunde (STP) durchgeleitet. Nach dieser Zeit zeigt eine Titration eines Musters des Reaktionsgemischs den Verbrauch von 49 Millimol NaOH, entsprechend etwa 50 % der theoretischen Oxydation (zu Dicarboxylstärke) und 195 % Oxydation über diejenige hinaus unter Verwendung von Ag₂O als Reaktant allein an.

Beispiel 21

Das Verfahren mit den Mengen des Beispiels 14 wird wiederholt mit der Abänderung, dass 1,8 g von 10 % Pd auf Kohle zu dem Reaktionsgemisch zugesetzt und Sauerstoff anstelle von Ozon verwendet wurde. Der Sauerstoff wird in Blasen durch das Reaktionsgemisch während 7,5 Stunden in einer Menge von 1,44 Liter/Stunde (STP) durchgeleitet. Nach dieser Zeit zeigt Titration eines Musters des Reaktionsgemischs ein Verbrauch von etwa 54 Millimol Natriumhydroxyd an, entsprechend etwa 54 % der theoretischen Oxydation (zu Dicarboxylstärke) und 220 % Oxydation über diejenige hinaus, wenn Ag_2O als alleiniger Reaktant benutzt wird.

Beispiele 22 bis 24

0,05 Mol eines Disaccharids wird in 200 ml Wasser gelöst und 12 ml 50 %iges NaOH werden unter Kühlung zugesetzt. Hierzu werden dann 31,0 g Ag_2O und 7,0 g Silberpulver gegeben und das erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 40°C erwärmt. Eine exotherme Reaktion setzt rasch ein und Kühlung im Eisbad ist erforderlich um die Temperatur auf 40°C zu halten. Nach 2 Stunden bei 40°C wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und konzentriertes HCl zugesetzt, um das pH auf 8,5 zu bringen. Die Silberphase wird unter Saugen abfiltriert und die Mutterlauge auf etwa 75 ml konzentriert. Der Zusatz von 150-175 ml Äthanol (denaturiert mit 5 % Methanol) zu dem Konzentrat führt zu einer Abtrennung einer sirupartigen Flüssigkeit. Das Überstehende Lösungsmittel wird abdecantiert und das sirupartige Produkt über P_2O_5 in einem Vakuumofen getrocknet. Die getrockneten Produkte, welche hauptsächlich Tetracarboxylderivate sind, ergaben folgende Analysen:

<u>Beispiel</u>	<u>verwendetes Disaccharid</u>	<u>% NaCl</u>	<u>% H_2O</u>	<u>% COONa</u>	<u>Ausbeute</u>
22	Cellobiose	4,6	8,8	56,6	9,5
23	Maltose	2,9	1,5	49,7	7,0
24	Lactose	4,9	2,4	50,4	15,6

209885/1391

Beispiel 25

Methyl β -Fructopyranosid wird mit Silberoxyd/Silber gemäss dem Verfahren des Beispiels 18 zur Herstellung von Dinatrium (α -methoxy- α' -hydroxymethyl) oxydiacetat oxydiert.

Beispiel 26

Eine Mischung aus Methyl β -glucuronosid und seinen Methyl-ester wird zunächst hergestellt durch Erhitzen während 2 Stunden auf 100°C (Autoklav) unter Rühren von Polyglucuronsäure (isolierbar aus Getreidestroh und -körnern) mit fünf Teilen Methanol, welches 10 Gew.% 95%ige Schwefelsäure enthält. Die Mischung wird aus dem Autoklav entleert, mit einer methanolischen Lösung von Natriummethylat neutralisiert und eingedampft, um das Methanol zu entfernen. Der Rückstand wird dann oxydiert mit einem Gemisch von Silberoxyd/Silber unter Anwendung des Oxydationsverfahrens des Beispiels 18 und unter Anwendung eines Molverhältnisses von $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{NaOH}/\text{Polyglucuronsäure}$ von 3,0/1,5/3,0/1,0. Das isolierte Produkt aus Trinatrium (α -methoxy- α' -carboxy)-oxydiacetat wird aus Äthanol-Wasser umkristallisiert.

Beispiel 27

Äthyl β -D-fructofuranosid wird gemäss dem Verfahren von Beispiel 18 oxydiert zur Herstellung von Dinatrium (α -methoxy- α' -hydroxymethyl) oxydiacetat mit der Abänderung, dass das Molverhältnis von $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{NaOH}/\text{Fructofuranosid}$ 3,0/1,5/2,5/1,0 ist. Das Produkt wird aus Äthanol-Wasser umkristallisiert.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung eines oxydierten Kohlenhydrats, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kohlenhydrat, welches ein Polysaccharid oder Alkylglycosid ist, mit einem Silberoxyd in einem wässrig-alkalischem Medium behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrig-alkalische Medium sich von einem Alkalihydroxyd ableitet.
3. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Silberoxyd und das Kohlenhydrat in einem Molarverhältnis von etwa 0,001:1 bis etwa 5:1 zugegen sind.
4. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur von etwa 20°C bis zu etwa 90°C beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur von etwa 20°C bis etwa 60°C beträgt.
6. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenhydrat Cellulose, Alginsäure, Sucrose, Stärke, Lactose oder Cellubiose ist.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenhydrat ein Alkylglycosid ist.
8. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Silberoxyd das Ag_2O ist.
9. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxydation in Anwesenheit von Ozon und einer katalytischen Menge von Silberoxyd oder einer Mischung aus Silber und Silberoxyd durchgeführt wird.
10. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch

209885/1391

g e k e n n z e i c h n e t , dass die Reaktion in der Anwesenheit von Palladium, Chrom, Kupfer, Zink, Eisen, Kobalt, Rubidium, Niobium, Vanadium, Wolfram oder Mangan oder einem Oxyd dieser Metalle als Co-Katalysator durchgeführt wird.

11. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass das Silberoxyd in situ unter Anwendung elektrolytischer Mittel oder eines oxydierenden Agens erzeugt wird.

12. Oxydiertes Kohlenhydrat, hergestellt nach einem Verfahren eines der vorhergehenden Ansprüche.